



**Filipa Alexandra Patrício Rodrigues  
Gonçalves**

Licenciatura em Engenharia de Materiais

## **Estruturas Celulósicas para Materiais Ativos Transparentes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Materiais

Orientador: Professora Doutora Maria Helena Godinho,  
Professora Associada com agregação,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de  
Lisboa

Co-orientador: Mestre Ana Patrícia Correia Almeida  
Cenimat-I3N Departamento Ciência dos Materiais, Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

**Júri:**

**Presidente:** Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges

**Arguente:** Mestre Ana Patrícia Correia Almeida

**Vogal:** Prof. Doutora Susete Maria Brazão Nogueira Fernandes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Abril 2018**



## **Estruturas celulósicas para materiais ativos transparentes**

Copyright © Filipa Alexandra Patrício Rodrigues Gonçalves, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.





‘Remember to look up at the stars and not down at your feet.  
Never give up work. Work gives you meaning and purpose, and life is empty without it.  
If you are lucky enough to find love, remember it is there and don’t throw it away.’

Stephen Hawking



## Agradecimentos

Ao longo dos anos muitas foram as pessoas e professores que me marcaram. Nesta última etapa, devo um especial agradecimento à professora Maria Helena Godinho e à minha co-orientadora Ana Almeida, que me deram a força necessária direta ou indiretamente para atingir todos os objetivos. Professora Helena Godinho um muito obrigada por toda a confiança que depositou em mim, pela motivação que me deu e encarou ao longo deste projeto, por todo o tempo que não tinha para mim, mas que sempre arranjou e por ter sempre a palavra certa para seguir em frente com animo. Ana Almeida agradeço bastante todo o compromisso demonstrado ao longo destes meses e por todo o tempo disponibilizado para me ajudar em tudo o que precisei, no fundo foi a pessoa que sempre me guiou.

Um agradecimento especial ao professor João Canejo e à professora Susete Fernandes a quem nunca deixei de recorrer nas dúvidas e necessidades de última hora no laboratório.

Professor João Paulo Borges, não há palavras para agradecer todo o tempo dedicado a este curso e aos alunos. Toda a disponibilidade, todo o gosto que demonstra e toda a lealdade para connosco.

No meu percurso académico, não posso deixar de dar a devida importância às pessoas que me acompanharam ao longo destes anos. O meu pilar de sempre e o mais importante André Barreiro, a quem sempre recorri nos bons e maus momentos, e que sem dúvida me marcou bastante, das melhores pessoas que a vida me deu. Ao João Duarte por ser um amigo tão fantástico e dedicado, que levo para a vida. Cláudia Gouveia a minha amiga do coração, companheira de todas as horas e que neste mês tanta falta fez a tua boa disposição e lealdade. Beatriz Delgado, Tomás Moura, Rafael Gameiro, Pedro Sousa, André Lourenço, Joel Santos, André Milho, Diogo Gomes, Vlad obrigada a todos vocês que sempre tornaram os meus dias mais interessantes, que sempre aturaram o meu mau feitio e que sempre deram significado à palavra amizade. A todos estes, estamos juntos!!! Aos meus amigos e família do coração, Carolina Conduto, José Pereira, Ivo Daniel e Fabiana Lopes, que os anos passem e que permaneçam sempre comigo, muito obrigada por estarem sempre do meu lado e poderem partilhar comigo os momentos mais importantes e acima de tudo, obrigada por me aturarem!

À minha família mais recente, Anabela, João e o meu fatty Tiago Barreiro, tem sido um prazer fazer parte desta família fantástica, obrigada por todo o carinho e dedicação, em especial à Anabela por ser tal e qual como a minha mãe um Ser de outro Mundo.

Avós e Madrinha, um obrigada não chega por tudo o que me proporcionam e por todo o apoio e confiança que depositam em mim diariamente.

E porque os últimos são os primeiros, um muito obrigada à pessoa mais importante da minha vida, à minha mãe por ser sempre um exemplo a seguir, por sempre me guiar nos meus objetivos académicos, profissionais e pessoais, por todo o amor e dedicação. Não há palavras para descrever o talento deste Ser.



## Resumo

A celulose é um biopolímero abundante na natureza e muito utilizado no nosso cotidiano. Pode ser encontrada não só na parede celular das plantas, na qual apresenta diferentes estruturas e organizações, mas também noutros organismos (p. ex. em tunicatos e bactérias). Neste trabalho foi isolada e caracterizada uma estrutura de base celulósica existente nas sementes da planta *Erodium* da família *Geraniaceae*. A semente do *Erodium*, quando se liberta do fruto vem agarrada a uma haste muito fina, com alguns milímetros de comprimento (~35 mm), constituída por tecidos mortos. Quando seca apresenta uma estrutura em hélice, que roda no sentido anti-horário, e desenrola reversivelmente na presença de humidade. Estes movimentos higroscópicos fazem parte do mecanismo de dispersão e permitem enterrar as sementes no solo. De modo a extrair os tecidos ativos existentes na haste, preservando a sua capacidade de resposta à humidade, foram utilizados Hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). As amostras foram isoladas, observadas e fotografadas quando secas e húmidas e a sua caracterização morfológica, estrutural, mecânica e química foi realizada. Foi também determinada a percentagem de inchamento e feita a caracterização ótica das amostras húmidas recorrendo à microscopia ótica com luz polarizada (MOP) em modo de transmissão. Os resultados obtidos permitiram concluir que as hastes das sementes do *Eurodium* são constituídas por diferentes camadas, essencialmente formadas por celulose, lenhina e hemicelulose, que respondem de modo diverso à humidade. Conseguimos isolar uma camada ativa com movimentos higroscópicos complexos, que quando inchada em água se apresenta transparente e birrefringente. Os resultados obtidos foram interpretados com base em modelos existentes na literatura. Este trabalho prova que é possível isolar as estruturas ativas, responsáveis pelos movimentos higroscópicos, existentes na haste que suporta a semente das plantas *Erodium*, e abre horizontes para a utilização da celulose no reforço e produção de materiais compósitos inteligentes.

**Palavras chave:** *Erodium*, *Geraniaceae*, materiais celulósicos, movimentos higroscópicos, hélices, camada ativa



## Abstract

Cellulose is a biopolymer abundant in nature and widely used in our daily lives. It can be found not only in the plant's cell wall, in which presents different structures and organizations, but also in other organisms (for instance: tunicates and bacteria). In this work, a cellulose-based structure present in the awn of the *Erodium* plant of the *Geraniaceae* family was isolated and characterized. When it is released from the fruit, the *Erodium* awn comes clinging to a very fine stem, a few millimeters in length (~35mm), consisting of dead tissue. When dry it has a propeller structure, which rotates counterclockwise, and unrolls reversibly in the presence of moisture. These hygroscopic movements are part of the dispersion mechanism that allows the seed to bury in the soil. To extract the active tissues from the awn without destroying its response to moisture, sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) were used. The samples were isolated, observed and photographed when dry or humid and their morphological, structural, mechanical and chemical characterization were performed. The percentage of swelling was also determined, and the optical characterization of the wet samples was performed using polarized light optical microscopy (POM) in transmission mode. The obtained results allowed to conclude that the awn of the *Eurodium* seeds are constituted by different layers, essentially formed by cellulose, lignin and hemicellulose, that respond differently to humidity.

We were able to isolate an active layer with complex hygroscopic movements and that when swollen in water is transparent and birefringent. The obtained results were interpreted based on models in the literature. This work proves that it is possible to isolate the active structures responsible for the hygroscopic movements in the stems that support the seed of *Erodium* plants and opens horizons for the use of cellulose as reinforcement and for the production of intelligent composite materials.

**Keywords:** *Erodium*, *Geraniaceae*, cellulosic materials, hygroscopic movements, awn, active layer





## Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Parte Experimental .....</b>	<b>7</b>
2.1	<b>Materiais e métodos .....</b>	<b>7</b>
2.2	<b>Tratamento químico .....</b>	<b>7</b>
2.3	<b>Caracterização das hastes das sementes de <i>Erodium</i> .....</b>	<b>7</b>
2.3.1	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) .....	7
2.3.2	Microscopia Óptica Polarizada (MOP) .....	8
2.3.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	8
2.3.4	Caracterização por difração de Raios-X .....	8
2.4	<b>Avaliação da resposta na presença de água .....</b>	<b>8</b>
2.5	<b>Percentagem de inchamento .....</b>	<b>8</b>
2.6	<b>Ensaio mecânicos .....</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Apresentação e Discussão de Resultados .....</b>	<b>11</b>
3.1	<b>Caracterização da semente de <i>Erodium</i> .....</b>	<b>11</b>
3.2	<b>Preparação e caracterização das fitas transparentes .....</b>	<b>13</b>
3.3	<b>Caracterização das hastes das sementes de <i>Erodium</i> e das fitas transparentes .....</b>	<b>16</b>
3.3.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	16
3.3.2	Caracterização por difração de Raios-X .....	17
3.4	<b>Percentagem de inchamento .....</b>	<b>19</b>
3.5	<b>Ensaio mecânicos .....</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras .....</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>Referências .....</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>29</b>
6.1	<b>Esquema da planta <i>Erodium</i> .....</b>	<b>29</b>
6.2	<b>Esquema do modelo matemático.....</b>	<b>30</b>



## Índice de Figuras

Figura 1.1 Unidade repetitiva da celulose, n varia entre 10 000 a 15 000 e depende da fonte a partir da qual a celulose foi extraída.....	1
Figura 1.2 Fotografia da a.) e b.) Pinhas do abeto vermelho comum <i>Picea abies</i> no estado hidratado e desidratado, respetivamente [16]; c.) e d.) <i>Selaginella lepidophylla</i> no estado hidratado e desidratado, respetivamente [17], Copyright 2015, Nature Publishing Group. ....	2
Figura 1.3 a.) Flor; b.) Frutos e c.) Semente da planta <i>Erodium</i> .....	3
Figura 1.4 Fotografia de microscopia eletrónica de varrimento onde se observa a camada interna e externa da haste da semente de <i>Erodium</i> na zona ativa, adaptado de [19] ; barra da escala corresponde a 250 $\mu\text{m}$ , Copyright 2008, Elsevier Inc. ....	4
Figura 2.1 Montagem experimental utilizada para o tratamento químico; 1. Suporte universal; 2. Condensador; 3. Saída do fluxo de água; 4. Entrada do fluxo de água; 5. Balão de fundo redondo; 6. Manta de aquecimento. ....	7
Figura 3.1 Semente de <i>Erodium</i> : a.) Frutos da semente de <i>Erodium</i> ; b.) Fruto com 5 sementes dispostas em torno da coluna central; c.) Semente de <i>Erodium</i> seca vista de cima com hélice a rodar no sentido contrário ao sentido dos ponteiros do relógio; d.) Semente de <i>Erodium</i> seca e e.) Semente de <i>Erodium</i> hidratada com comprimento $\sim 35\text{ mm}$ . ....	11
Figura 3.2 Movimento higroscópico reversível da semente de <i>Erodium</i> : a. – d.) Tempo que a haste leva a desenrolar totalmente dentro de água; e. – i.) Tempo que a semente leva a secar à temperatura ambiente.....	12
Figura 3.3 Observação em microscopia eletrónica de varrimento da haste da semente de <i>Erodium</i> : a.) Fotografia da camada externa da zona em que a haste apresenta conformação em hélice; b.) Fotografia da secção transversal da haste na zona em que esta apresenta conformação em hélice; c.) Fotografia da secção transversal da haste na zona em que esta apresenta conformação em hélice e onde se observam os microtubos existentes e d.) Fotografia da secção transversal da cauda.....	13
Figura 3.4 Licores obtidos após o primeiro passo do tratamento químico: a.) Fotografia do licor obtido após de 1h de reação; b.) Fotografia do licor obtido após 3h de reação e c.) Fotografia do licor obtido após 6h de reação. ....	14
Figura 3.5 Fitas transparentes preparadas através de tratamento químico da haste da semente de <i>Erodium</i> : a.) Fotografia da fita transparente obtida após o tratamento químico no estado hidratado na conformação em hélice no sentido horário; b.) Fotografia da camada interna da fita transparente; c.) Fotografia da camada externa da fita transparente; d.) Esquema que ilustra como são separadas as duas camadas da fita transparente, sendo b1 a camada interna e c1 a camada externa; e.) Fotografias da camada interna da fita transparente quando colocada em água e a modificação da conformação em hélice para o sentido horário. ....	15
Figura 3.6 Fitas transparentes obtidas após tratamento químico: a.) Observação com recurso ao MOP entre polarizadores cruzados da fita transparente hidratada e com conformação em hélice no sentido anti-horário; b.) Fotografia de MEV da secção transversal da camada interna da fita transparente mostrando os microtubos existentes; c.) Fotografia de MEV da secção transversal de um microtubo; d.) Observação com recurso ao MOP da fita a secar, onde é possível observar a separação das duas camadas da fita: interna e externa; e. e f.) Fotografia de MEV das rugas existentes na superfície dos microtubos da camada interna da fita transparente. ....	16
Figura 3.7 Espectro de infravermelho em modo absorvância: a.) haste da semente de <i>Erodium</i> ; b.) fita transparente obtida após 6h de tratamento químico e c.) fita transparente obtida após 3h de tratamento químico.....	17
Figura 3.8 Difractograma obtido para: a.) haste da semente de <i>Erodium</i> ; b.) fita transparente obtida após 6h de tratamento químico e c.) fita transparente obtida após 3h de tratamento químico. ....	18
Figura 3.9 Fotografia da fita transparente: a.) no estado hidratado e b.) no estado seco com marcação a vermelho da zona para a qual foi determinado o diâmetro. ....	19
Figura 3.10 Fotografia da semente de <i>Erodium</i> : a.) no estado seco e b.) no estado hidratado com marcação a vermelho da zona utilizada para determinar o diâmetro.....	20
Figura 3.11 Percentagem de inchamento em água da haste de <i>Erodium</i> através da variação do diâmetro e da massa. ....	21

Figura 3.12 Percentagem de Inchamento das fitas determinada: a.) e b.) através da variação do diâmetro, para 3h e 6h, respetivamente; c.) e d.) através da variação das massas, para 3h e 6h respetivamente.....	21
Figura 3.13 Exemplificação teórica da representação dos patamares de $t_0$ e $t_p$ . ....	23
Figura 3.14 Gráfico da Força (N) em função do Tempo (s) para o Erodium e fotos das diferentes conformações da haste da semente nos três patamares. ....	23
Figura 3.15 Gráfico da Força (N) em função do Tempo (s): a.) para a fita transparente obtida no tratamento químico durante 6h; b.) para a fita transparente obtida no tratamento químico durante a 3h; e fotos das diferentes conformações observadas nos três patamares.....	24
Figura 6.1 Esquema da planta Erodium, a.) planta Erodium; b. – f.) Partes referentes à flor; g., h.) Partes referentes ao fruto, onde a haste em g. é de aproximadamente 4cm; i. - m.) Partes referentes à semente. ....	29
Figura 6.2 a.) Em cada ponto da parede celular, definimos o ângulo $\psi$ entre a orientação das fibrilas e o eixo longitudinal da célula. $\psi$ é aproximadamente independente da coordenada longitudinal $x_1$ , mas pode depender da direção azimutal $\chi$ no plano da secção transversal. b.) Uma hélice regular em que $\psi(\chi)$ é uma constante igual a $\theta$ . c.) Uma hélice inclinada no ângulo de inclinação $\phi$ , em que $\psi(\chi)$ varia entre $(\theta - \phi)$ e $(\theta + \phi)$ , onde $\theta$ representa o ângulo médio da fibrila [19]. ....	30

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Tratamento químico utilizado na semente de <i>Erodium</i> com diferentes tempos de reação e proporções.....	7
Tabela 3.1 Índice de cristalinidade determinado para a haste da semente de Erodium e para as fitas transparentes (3h e 6h) calculado através do difratograma de Raios-X.....	18
Tabela 3.2 Valores das proporções utilizadas no tratamento químico para obter as diferentes fitas transparentes.....	20
Tabela 3.3 Valores da razão obtida entre $t_0$ e $t_p$ , R.....	24



## Simbologia

$\alpha_a$	Coeficiente de expansão higrométrico da camada ativa
$\alpha_p$	Coeficiente de expansão higrométrico da camada passiva
$\Delta\phi$	Diferença de humidade relativa
$\Delta k$	Variação da curvatura
$E$	Módulo de Young
$E_a$	Módulo de Young da camada ativa
$E_p$	Módulo de Young da camada passiva
$F_a$	Forças axiais que atuam na camada ativa
$F_p$	Forças axiais que atuam na camada passiva
$h$	Espessura total
$h_a$	Espessura da camada ativa
$h_p$	Espessura da camada passiva
$\bar{k}$	Curvatura intrínseca da célula
$M_a$	Momento de flexão da camada ativa
$M_p$	Momento de flexão da camada passiva (por unidade de largura)
$m$	Razão entre as espessuras da bicamada
$n$	Razão entre os módulos de Young da bicamada
$r$	Raio da célula
$\bar{\tau}$	Torção da célula
$vol:vol$	Volume por volume

## Abreviaturas

MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
MOP	Microscopia Ótica Polarizada

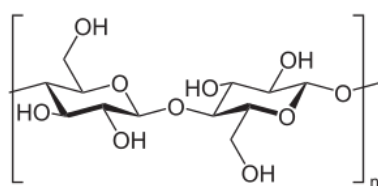




# 1 Introdução

A celulose é um polímero muito abundante na natureza e amplamente utilizado no nosso quotidiano. A celulose pode ser encontrada principalmente nas plantas, na sua parede celular sob a forma de microfibras, mas também é possível encontrar-se noutros organismos como tunicados e bactérias [1]–[5]. É um polímero biocompatível que pode ser utilizado para a produção de diferentes materiais, é utilizado na indústria têxtil, por exemplo, na produção de fibras [6], [7], na libertação controlada de fármacos [8], [9], assim como na produção de materiais biomiméticos [2], [10] e biomédicos [11], [12].

A celulose, com a fórmula química genérica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , é um polímero linear que resulta da reação de condensação de moléculas de glucose originando a formação de unidades repetitivas de celobiose e a libertação de moléculas de água. O encadeamento das unidades repetitivas da celulose é assegurado por ligações covalentes entre o carbono 1 de um anel, e o carbono 4 do anel seguinte, originando ligações glucosídicas  $\beta$ -1,4 (Figura 1.1). As ligações intermoleculares, que se estabelecem entre os grupos hidroxilo e os oxigénios presentes na unidade glucosídica, estabilizam a configuração da cadeia celulósica, enquanto as ligações intramoleculares estabelecem o empilhamento das cadeias, formando estruturas hierárquicas a diferentes níveis, que podem ir desde a nano à meso escala [13]–[15].



**Figura 1.1** Unidade repetitiva da celulose,  $n$  varia entre 10 000 a 15 000 e depende da fonte a partir da qual a celulose foi extraída.

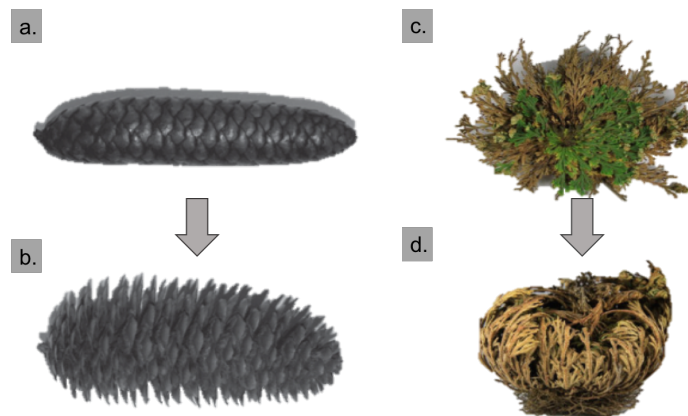
Na natureza, a celulose auto organiza-se em microfibrilas de dimensões variadas, que são agregados de cadeias de macromoléculas de celulose, cuja ligação é feita através pontes de hidrogénio. No entanto, como em todos os polímeros cristalinos, existem regiões amorfas no interior da celulose que ocorrem quando estas cadeias não estão orientadas paralelamente umas em relação às outras. Esta estrutura microfibrilar da celulose encontra-se disposta por camadas. A partir das microfibrilas, por remoção da parte amorfa, podem ser obtidos nano bastonetes cristalinos com diâmetros entre 5-7 nm e comprimentos da ordem de 100 a 250 nm [15].

Para além da celulose as plantas contêm também outros constituintes, de que são exemplo a hemicelulose, a lenhina e outro tipo de compostos químicos [2]. A hemicelulose é um componente polissacarídeo da parede celular e está orientada paralelamente às cadeias de celulose. Por sua vez, é menos resistente a ataques químicos do que a celulose e têm sido frequentemente descritas como agentes que ligam as microfibrilas de celulose e evitam que as estruturas celulósicas quando torcidas, dobradas e / ou esticadas se quebrem. A lenhina é um polímero à base de fenólicos, é uma rede complexa tridimensional e reticulada. Como a lenhina é produzida como um subproduto do metabolismo da planta, está localizada dentro e entre as

fibras de celulose. A natureza amorfa e reticulada da lenhina serve para reforçar as fibras da celulose, aumentando a rigidez da parede celular. A lenhina, que geralmente é insolúvel em solventes neutros, pode, no entanto, ser degradada sob condições ácidas ou alcalinas [2], [15].

Existem na natureza algumas plantas que possuem movimento como resposta a diferentes estímulos externos. Por exemplo, as pinhas do abeto vermelho comum *Picea abies* estão programadas para, depois de se soltarem da árvore, abrirem e deixarem cair as sementes, tal como ilustrado na Figura 1.2. Este movimento é observado como resposta à variação da percentagem de água no meio ambiente [16]. Outra planta que apresenta movimento como resposta à alteração da percentagem de água existente no meio ambiente é a flor de Jericó, *Selaginella lepidophylla*. Estes movimentos higroscópicos, são uma forma da planta se proteger face às altas temperaturas do deserto. A *Selaginella lepidophylla* quando está hidratada, apresenta as suas hastes dispostas em espiral planas e esticadas e, à medida que perde água as suas hastes vão fechando, tal como ilustrado na Figura 1.2 [17].

As estruturas descritas anteriormente são higroscopicamente ativas, continuando a responder ao estímulo, embora a *Picea abies* seja constituída por tecido morto, e resultam essencialmente de arranjos anisotrópicos celulósicos.



**Figura 1.2** Fotografia da **a.)** e **b.)** Pinhas do abeto vermelho comum *Picea abies* no estado hidratado e desidratado, respetivamente [16]; **c.)** e **d.)** *Selaginella lepidophylla* no estado hidratado e desidratado, respetivamente [17], Copyright 2015, Nature Publishing Group.

Estes movimentos higroscópicos são originados por uma variação da percentagem de água disponível no meio ambiente, têm sido explicados através da presença de duas camadas com propriedades mecânicas diferentes, a camada ativa e passiva. Estas camadas apresentam propriedades diferentes e consequentemente diferentes respostas na presença de humidade. A camada ativa apresenta poros na sua superfície e possui a capacidade de absorver água o que faz com que esta camada expanda provocando a contração da camada passiva.

Considerando que a camada ativa possui espessura  $h_a$ , a camada passiva  $h_p$  (sendo  $h$  a espessura total igual a  $h_a + h_p$ ) com módulos de Young  $E_p$  e  $E_a$  e coeficientes de expansão higrométricos  $\alpha_p$  e  $\alpha_a$ , e que a diferença de humidade relativa é dada por  $\Delta\phi$ , a deformação do material da camada  $i$ , pode ser dada por  $\alpha_i \Delta\phi$  [16]. Se  $\alpha = \alpha_a - \alpha_p \neq 0$ , a diferente expansão

de ambas as camadas resulta na flexão do material. Na ausência de forças externas, todas as forças que atuam na secção transversal da bicamada estão em equilíbrio pelo que,

$$F_p = -F_a = F$$

$$\frac{Fh}{2} = M_p + M_a$$

onde  $F_p$  e  $F_a$  são as forças que atuam na seção reta da camada passiva e ativa, respetivamente. Se  $M_p$  e  $M_a$  forem o momento das forças que agem na camada passiva e ativa, respetivamente, e que provocam a deformação de cada camada, com uma rigidez (por unidade de largura) dada por  $E_p h_p^3/12$  e  $E_a h_a^3/12$ , a força que atua no sistema pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$\frac{Fh}{2} = \Delta k \left( \frac{E_p h_p^3}{12} + \frac{E_a h_a^3}{12} \right)$$

onde,  $\Delta k$  é a variação da curvatura da bicamada. O deslocamento de ambas as camadas deve ser igual na superfície de contacto de ambas as camadas, de modo que,

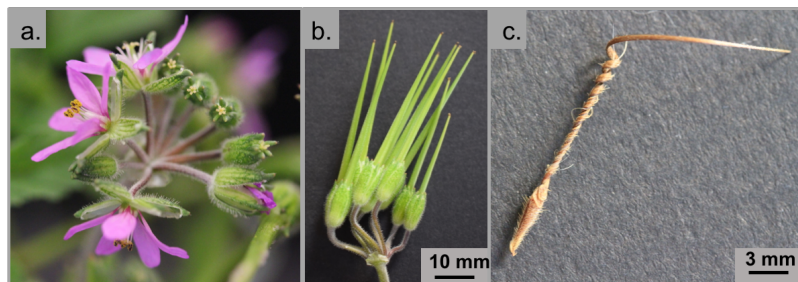
$$\alpha_p \Delta \phi + \frac{F_p}{E_p h_p} + \Delta k \frac{h_p}{2} = \alpha_a \Delta \phi + \frac{F_a}{E_a h_a} - \Delta k \frac{h_a}{2}$$

Combinado as equações anteriores, obtemos a variação da curvatura,

$$\Delta k = \frac{\alpha \Delta \phi f(m, n)}{h}$$

onde,  $m = h_p / h_a$  e  $n = E_p / E_a$  [16].

Outro tipo de movimento que resulta da resposta à alteração da quantidade de água disponível no meio ambiente é observado nas sementes da planta *Erodium* que pertence à família *Geraniaceae* (Figura 6.1 em anexo). A planta *Erodium* é composta por flores (Figura 1.3 - a.) e, quando estas secam, apresenta frutos que possuem 5 sementes dispostas em torno de uma coluna central (Figura 1.3 - b.). Quando o fruto seca as sementes desidratam e os tecidos de que são constituídas contraem no sentido oposto aos da coluna central, que permanecem rígidos. Deste modo são projetadas a longas distâncias, em alguns casos até 30m [18], devido às tensões que se criam e que promovem a deformação dos tecidos que se encontram solidários com as sementes e que são libertadas [19], [20].



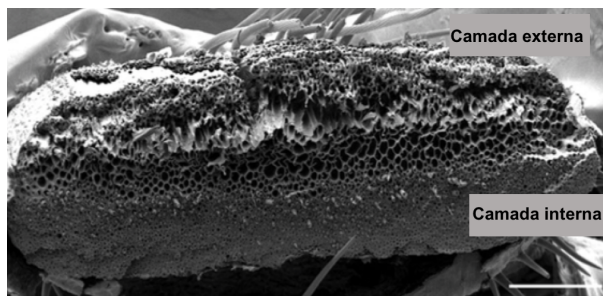
**Figura 1.3 a.) Flor; b.) Frutos e c.) Semente da planta *Erodium*.**

As sementes encontram-se ligadas a uma haste essencialmente constituída por celulose. Esta haste quando seca toma a forma de uma hélice que roda no sentido anti-horário (Figura 1.3-c.) e quando húmida desenrola, dando 5 a 10 voltas completas, formando uma haste reta [18]. Este movimento da haste facilita o processo de enterrar as sementes no solo e como consequência a disseminação da planta. Na literatura, encontra-se referida a existência de duas camadas, uma interna e outra externa, com espessuras diferentes existentes ao longo da haste da semente, que estão juntas por células com paredes celulares finas (Figura 1.4). A camada interna (camada interna da hélice) é morfologicamente diferente da camada externa (camada externa da hélice) [20], apresenta um arranjo uniforme de microfibrilas, com células formadas por longas fibras celulósicas enroladas ao redor da célula fazendo um ângulo próximo de  $90^\circ$  da camada interna [20], [21]. Enquanto que a camada externa apresenta uma morfologia mais uniforme contendo microfibrilas dispostas perpendicularmente à haste da semente [20].

Embora diferentes morfologicamente, ambas as camadas apresentam na sua estrutura fileiras de paredes celulares, que são relativamente espessas ( $\sim 7\mu\text{m}$ ), que vão permitir à semente uma maior rigidez e robustez [21].

Constatou-se também que a remoção da camada interna da haste não impedia a existência dos movimentos de enrolamento e desenrolamento da mesma na presença de humidade, levando a crer que a camada interna é a camada ativa responsável pelos movimentos observados [19], [20].

Neste sentido foi proposto um modelo que tem em conta a existência de uma camada rígida helicoidal, formada essencialmente por um esqueleto celulósico, que está a envolver um tecido deformável, constituído por hemicelulose, lenhina e outros constituintes, com diferentes coeficiente de expansão na presença de humidade[19], [20].



**Figura 1.4** Fotografia de microscopia eletrônica de varrimento onde se observa a camada interna e externa da haste da semente de *Erodium* na zona ativa, adaptado de [19] ; barra da escala corresponde a  $250\mu\text{m}$ , Copyright 2008, Elsevier Inc.

A diferença morfológica destes tecidos, é uma das razões da existência da curvatura e torção, que vai induzir o enrolamento das suas células. Estas camadas alinhadas de celulose com diferentes ângulos ditam também a capacidade de absorção de água, tanto da camada externa como da camada interna [18], [21]–[23].

Através do modelo existente na literatura [19], considerando um elemento estrutural do material na parede celular com coordenadas  $(x^1, r \cos \chi, r \sin \chi)$ , onde  $r$  é o raio da célula. Quando seco, este elemento mantém o mesmo comprimento na direção  $\psi(\chi)$  das fibrilas, e

encolhe devido a um fator  $\alpha$  na direção normal às fibrilas (Figura 6.2 em anexo). Num sistema de coordenadas local alinhado com as fibrilas, a métrica de referência da célula seca na parede é dada por:

$$\bar{g}_{local} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^2 \end{pmatrix}$$

De modo a expressar essa métrica num sistema de coordenadas cartesiano global, roda-se  $\bar{g}_{local}$  localmente através de um ângulo  $\psi$  ( $\chi$ ) sobre o eixo  $x^2$  e de seguida por um ângulo  $\chi$  sobre um eixo  $x^1$ . Posto isto, obtém-se a métrica tridimensional na parede celular:

$$\bar{g}|_{(x^1, r \cos \chi, r \sin \chi)} = \mathcal{R}_1(\chi) \mathcal{R}_2[\psi(\chi)] \bar{g}_{local} \times \mathcal{R}_2^{-1}[\psi(\chi)] \mathcal{R}_1^{-1}(\chi)$$

onde,  $\mathcal{R}_k(\psi)$  representa a rotação da matriz através de um ângulo  $\psi$  em torno da direção  $k$  e, denotamos  $\bar{g}|_{(x^1, r \cos \chi, r \sin \chi)} = \bar{g}(r, \chi)$ . Aproximando as primeiras derivadas de  $\bar{g}$  na meia-curva pela diferença finita dos seus valores em pontos antipodais na parede, obtém-se:

$$\begin{aligned} \partial_2 \bar{g} &\approx \frac{\bar{g}(r, 0) - \bar{g}(r, \pi)}{2r} = -\frac{1 - \alpha^2}{2r} \sin 2\theta \begin{pmatrix} \sin 2\phi & 0 & -\cos 2\phi \\ 0 & 0 & 0 \\ -\cos 2\phi & 0 & -\sin 2\phi \end{pmatrix}, \\ \partial_3 \bar{g} &\approx \frac{\bar{g}(r, \frac{\pi}{2}) - \bar{g}(r, \frac{3\pi}{2})}{2r} = -\frac{1 - \alpha^2}{2r} \sin 2\theta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Calculando a média de  $\bar{g}(r, \chi)$  sobre todos os ângulos,  $\chi$  mostra que  $\langle \bar{g}_{11} \rangle = \cos^2 \theta + \alpha^2 \sin^2 \theta$ . A curvatura intrínseca e a torção da célula são dadas por:

$$\begin{aligned} \bar{k} &\approx -\frac{1}{2} \partial_2 \bar{g}_{11} = c(\alpha, \theta) \sin 2\phi, \\ \bar{\tau} &\approx \frac{1}{2} (\partial_2 \bar{g}_{13} - \partial_3 \bar{g}_{12}) = c(\alpha, \theta) (1 + \cos 2\phi) \end{aligned}$$

onde,

$$c(\alpha, \theta) = \frac{(1 - \alpha^2) \sin 2\theta}{4r \sqrt{\cos^2 \theta + \alpha^2 \sin^2 \theta}}$$

Como explicado anteriormente, a configuração de equilíbrio da haste é uma curva cuja curvatura e torção são  $\bar{k}$  e  $\bar{\tau}$ , respetivamente. Uma vez que,  $\bar{k}$  e  $\bar{\tau}$  são independentes de  $x^1$ , a curvatura resultado é uma hélice caracterizada por:

$$\begin{aligned} pitch &= \frac{2\pi \bar{\tau}}{\bar{k}^2 + \bar{\tau}^2} = \frac{\pi}{c(\alpha, \theta)}, \\ pitch \text{ angle} &= \tan^{-1}(\bar{\tau}/\bar{k}) = \frac{\pi}{2} - \phi. \end{aligned}$$

Este trabalho dará especial ênfase ao isolamento das estruturas celulósicas ativas que são importantes para o reforço e produção de materiais compósitos. Os resultados obtidos ao longo da realização deste trabalho contribuirão para uma melhor compreensão do mecanismo de enrolamento/desenrolamento da haste da semente de *Erodium* tendo em consideração a estrutura celulósica isolada e os modelos existentes na literatura [10]–[13], [24], [27].



## 2 Parte Experimental

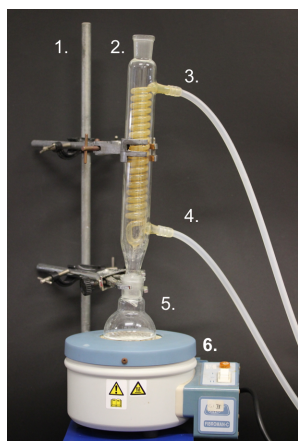
### 2.1 Materiais e métodos

No decurso deste trabalho procedeu-se à recolha das sementes de *Erodium* nos jardins da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Estas sementes foram deixadas a secar à temperatura ambiente, sem luz incidente e posteriormente armazenadas num exsicador com humidade controlada.

### 2.2 Tratamento químico

As sementes de *Erodium* recolhidas foram sujeitas a um tratamento químico como previamente descrito por Mingwei Zhu *et al.* [27]. As sementes foram imersas numa solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH > 98%, Sigma-Aldrich de 2.5 mol/L) e bisulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> > 98%, Sigma-Aldrich de 0.4 mol/L) aquecida recorrendo a refluxo, como se pode observar pela

Figura 2.1. As diferentes proporções de NaOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e tempos reacionais testados encontram-se na Tabela 2.1. Para este tratamento usaram-se em média 30 sementes para cada tópico da Tabela 2.1.



**Figura 2.1** Montagem experimental utilizada para o tratamento químico; 1. Suporte universal; 2. Condensador; 3. Saída do fluxo de água; 4. Entrada do fluxo de água; 5. Balão de fundo redondo; 6. Manta de aquecimento.

**Tabela 2.1** Tratamento químico utilizado na semente de *Erodium* com diferentes tempos de reação e proporções.

	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Tempo
Concentração	2.5 mol/L	0.4 mol/L	h
Proporção (Vol:Vol)	1	1	1
			3
			6
	2	1	1
			3
			6
	1	2	3
			6
	4	1	3
	1	4	3

Após este tratamento as hastes das sementes foram recolhidas passadas por água, para remover os sais adsorvidos na sua superfície, e colocadas numa solução aquosa de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.5 mol/L) durante 24 horas sobre leve agitação. Após estas 24 horas foram passadas por água e preservadas em Etanol.

### 2.3 Caracterização das hastes das sementes de *Erodium*

#### 2.3.1 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento foi utilizada para a caracterização morfológica das hastes das sementes de *Erodium* e das amostras preparadas através do método descrito no ponto 2.2. Utilizou-se o Microscópio Electrónico de Varrimento ZEISS, modelo DSM 962, e as

amostras foram cobertas com ouro paládio usando um *sputtering* (AGAR Sputter Coater). Esta técnica foi também utilizada para observar a secção transversal das amostras.

### 2.3.2 Microscopia Óptica Polarizada (MOP)

As amostras preparadas no ponto 2.2, foram observadas utilizando um microscópio ótico com luz polarizada (Olympus BX51) equipado com polarizadores cruzados e acoplado a uma máquina fotográfica Olympus DP73.

### 2.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização química das hastes das sementes de *Erodium* e das amostras preparadas no ponto 2.2 foi efetuada por recurso a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos em modo de absorvância recorrendo a um espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet 6700 à temperatura ambiente e com um acessório de medida com Reflectância Total Atenuada e porta amostras equipado com cristal de diamante. Os espectros foram adquiridos com um ângulo de incidência de 45°, num intervalo de número de onda compreendido entre 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.4 Caracterização por difração de Raios-X

A caracterização estrutural das hastes das sementes de *Erodium* e das amostras preparadas no ponto 2.2 foi efetuada recorrendo à técnica de difração de Raios-X. As medições foram efetuadas recorrendo a um difratómetro de Raio-X X'Pert PRO (PANALytical) e radiação monocromática de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) com um comprimento de onda  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ . As análises foram registadas em intervalos de 0.033° com 33 segundos de intervalo entre cada registo durante um intervalo de 2θ compreendido entre os 10° e os 40°.

## 2.4 Avaliação da resposta na presença de água

O comportamento das hastes das sementes de *Erodium* e as amostras preparadas no ponto 2.2, na presença de água e etanol foi avaliado. Quantificou-se o tempo de secagem, à temperatura ambiente, e o movimento foi registado recorrendo a uma máquina fotográfica Canon EOS 450D.

## 2.5 Percentagem de inchamento

A percentagem de inchamento, em água e em etanol, das amostras preparadas em 2.2 foi estudada. As amostras foram mantidas na estufa a 40° até a massa ser constante, para garantir que estão completamente secas. As amostras foram imersas em água durante 30, 60, 90 e 120 segundos, removeu-se o excesso de água recorrendo a um papel de filtro e a sua massa foi determinada. Para cada tempo a amostra foi fotografada para determinação da variação do diâmetro da mesma. A percentagem de inchamento foi obtida através da variação das massas assim como através da variação do diâmetro determinado com recurso ao programa imageJ 1.51K.

## 2.6 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados recorrendo a uma máquina de tração desenvolvida no laboratório de acolhimento, na FCT-UNL, com uma célula de carga de 10 N. Os ensaios foram realizados sempre a temperatura ambiente (19° – 23°). As imagens foram



adquiridas recorrendo a uma máquina fotográfica Canon EOS 450D equipada com uma lente de 60 mm.

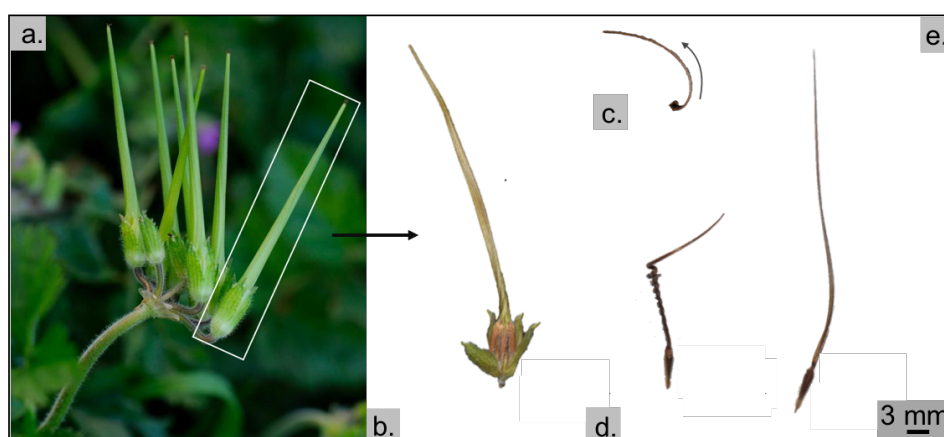


### 3 Apresentação e Discussão de Resultados

#### 3.1 Caracterização da semente de *Erodium*

O fruto de *Erodium* é composto por 5 sementes dispostas em torno de uma coluna central (Figura 3.1- a.). Quando o fruto seca as sementes desidratam e os tecidos de que são constituídas contraem no sentido oposto aos da coluna central, que permanecem rígidos. Deste modo são projetadas a longas distâncias devido às tensões que se formam que promovem a deformação do tecido [19], [20].

As sementes encontram-se ligadas a uma haste essencialmente formada por celulose (Figura 3.1- b.). Esta haste quando se encontra seca toma a forma de uma hélice com enrolamento no sentido contrário ao do ponteiro dos relógios (direita) (Figura 3.1- c. e d.) e quando húmida desenrola formando uma haste reta (Figura 3.1- e.).

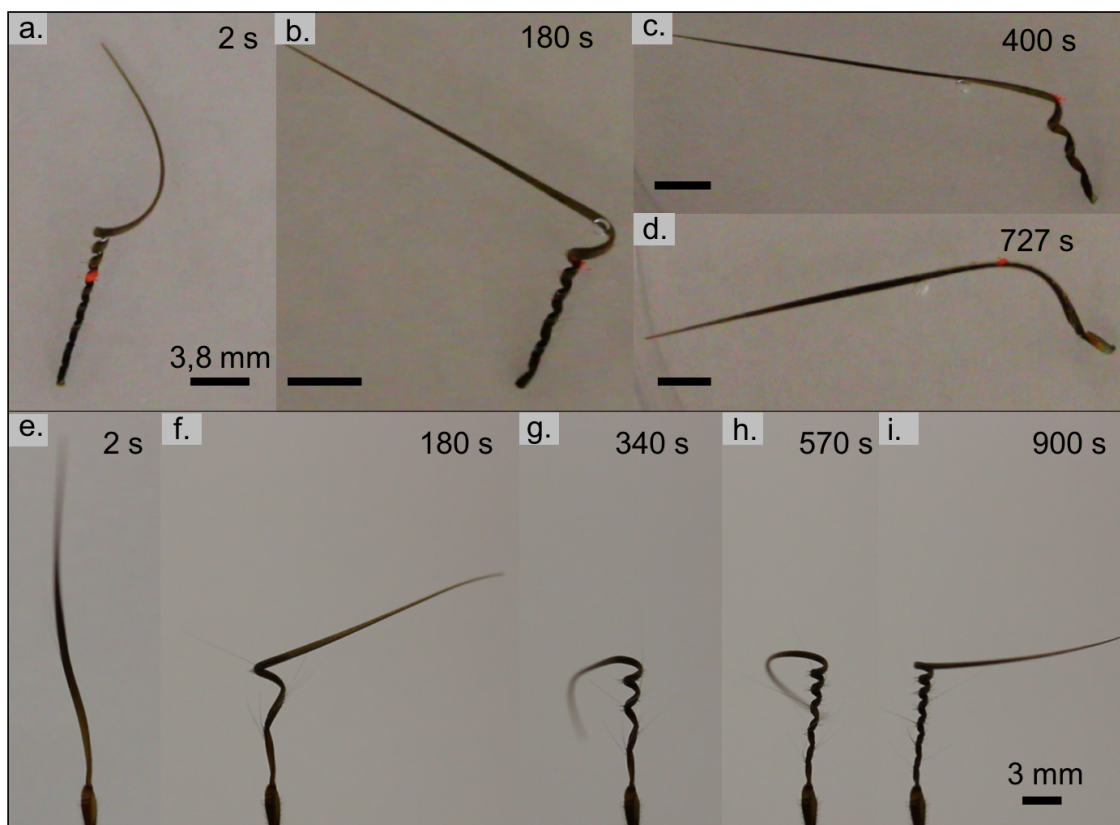


**Figura 3.1 Semente de *Erodium*:** a.) Frutos da semente de *Erodium*; b.) Fruto com 5 sementes dispostas em torno da coluna central; c.) Semente de *Erodium* seca vista de cima com hélice a rodar no sentido contrário ao sentido dos ponteiros do relógio; d.) Semente de *Erodium* seca e e.) Semente de *Erodium* hidratada com comprimento ~35 mm.

A haste não se encontra totalmente enrolada pois apresenta uma seção reta na extremidade oposta à semente, à qual chamamos cauda. Em toda sua superfície a haste apresenta pelos macroscópicos de aproximadamente 1 cm de comprimento, que conferem uma determinada inclinação à semente quando esta se encontra no solo. Encontra-se referido na literatura que estes pelos facilitam o mecanismo que permite o enterrar da semente no solo, que ocorre com a variação da quantidade de água disponível no meio ambiente [19]–[23].

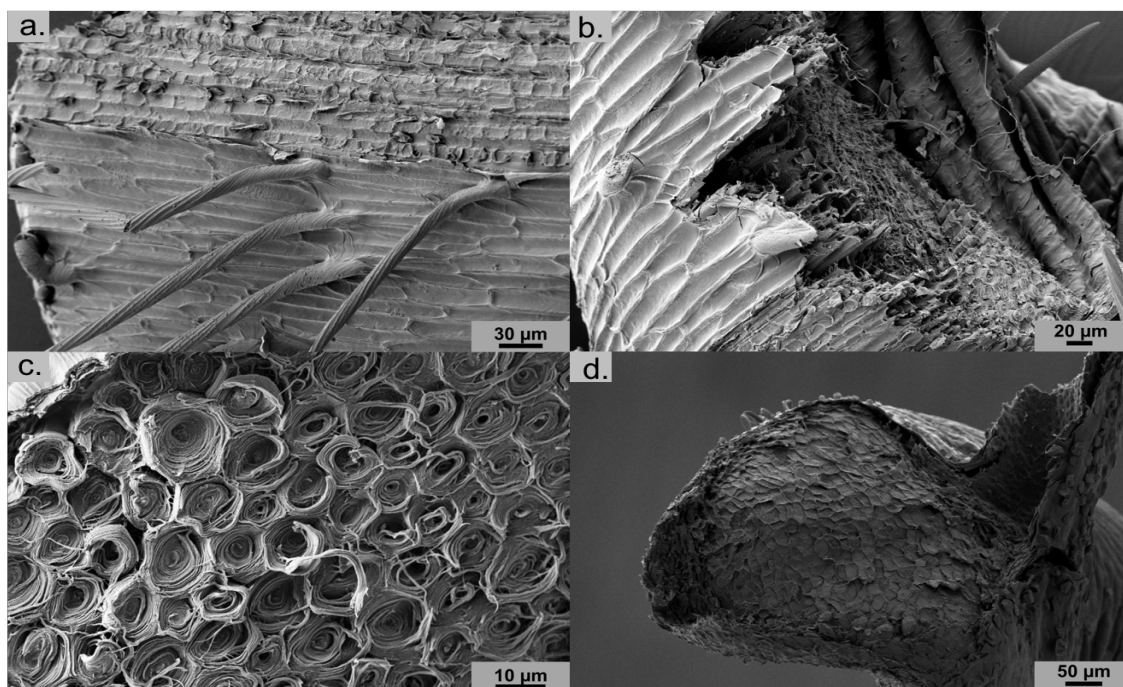
O movimento da haste de *Erodium* promovido através da variação da quantidade de água disponível no meio ambiente já se encontra descrito na literatura [19]–[23]. A haste quando está totalmente hidratada apresenta-se com uma conformação reta e, à medida que vai secando adquire uma conformação em hélice no sentido anti-horário. Este movimento é cíclico e reversível, regulado pela presença de água e responsável por enterrar as sementes no solo [19], [21]–[23]. Quando a haste está hidratada e apresenta conformação reta, os pêlos encontram-se alinhados junto a esta, à medida a haste vai secando e enrola no sentido anti-horário os pêlos afastam-se da haste e tornam-se visíveis.

Na Figura 3.2 – a. a d. é possível observar o comportamento da haste quando colocado dentro de água. A haste começa por desenrolar junto à cauda, girando no sentido horário, até adquirir uma conformação praticamente reta. Quando colocamos a haste a secar (Figura 3.2 – e. a i.), à temperatura ambiente, mantendo a extremidade onde se encontra a semente presa verifica-se que a cauda gira no sentido anti-horário parando o seu movimento quando adquire a conformação em hélice. O tempo que a haste leva a absorver água não pode ser correlacionado com o tempo que esta leva a secar uma vez que a temperatura ambiente e a humidade disponível influenciam no tempo de secagem.



**Figura 3.2 Movimento higroscópico reversível da semente de *Erodium*:** a. – d.) Tempo que a haste leva a desenrolar totalmente dentro de água; e. – i.) Tempo que a semente leva a secar à temperatura ambiente.

A morfologia externa da haste da semente de *Erodium* foi observada recorrendo a MEV. Na Figura 3.3 – a. verifica-se a existência de duas zonas distintas, a central onde se encontram os pelos e a periférica mais lisa e sem pelos. Pode-se observar também que os pelos apresentam estrias e que estas apresentam uma leve torção em torno do pelo. A secção transversal da haste foi efetuada na zona da cauda e na zona da hélice. Na fotografia apresentada na Figura 3.3 – b. é possível observar que a cauda é constituída por uma estrutura uniforme. Quando observamos as fotografias apresentadas na Figura 3.3 – b. e c., que correspondem à secção transversal na zona em hélice da haste, estas apresentam uma secção transversal bastante diferente da observada na zona da cauda. Verifica-se que a zona da hélice apresenta vários microtubos empacotados perpendicularmente à secção transversal da haste.

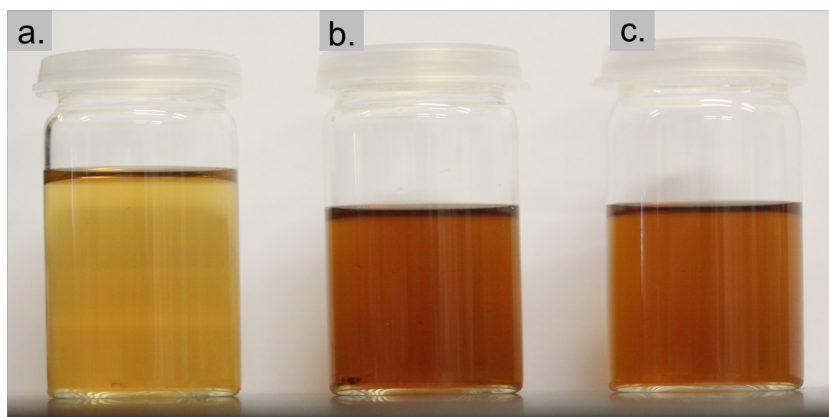


**Figura 3.3** Observação em microscopia eletrônica de varrimento da haste da semente de *Erodium*: **a.)** Fotografia da camada externa da zona em que a haste apresenta conformação em hélice; **b.)** Fotografia da secção transversal da haste na zona em que esta apresenta conformação em hélice; **c.)** Fotografia da secção transversal da haste na zona em que esta apresenta conformação em hélice e onde se observam os microtubos existentes e **d.)** Fotografia da secção transversal da cauda.

## 3.2 Preparação e caracterização das fitas transparentes

As hastes das sementes de *Erodium* foram submetidas a um tratamento químico e a sua capacidade de se moverem na presença de água após este tratamento foi avaliada. Este tratamento consiste em dois passos: no primeiro as sementes são colocadas numa solução de NaOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, e no segundo as hastes das sementes são colocadas em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após o primeiro e segundo passos as hastes são lavadas com água de modo a remover os resíduos provenientes das soluções. As hastes tratadas são por fim, armazenadas em Etanol.

Após o primeiro passo do tratamento químico, comparou-se a coloração dos licores obtidos para os diversos tempos de reação (1h, 3h e 6h). Verificou-se que o licor obtido ao fim de 1h de tratamento era visivelmente mais claro que o obtido ao fim de 3h e 6h (Figura 3.4-a. - c.). Este resultado é indicativo que tempos de reação mais longos promovem a extração de maior quantidade de lenhina e hemicelulose. Desta forma, tendo como objetivo maximizar a extração destes dois componentes, todos os passos seguintes serão efetuados apenas para tempos de reação de 3h e 6h.



**Figura 3.4 Licores obtidos após o primeiro passo do tratamento químico: a.)** Fotografia do licor obtido após de 1h de reação; **b.)** Fotografia do licor obtido após 3h de reação e **c.)** Fotografia do licor obtido após 6h de reação.

No final do primeiro passo do tratamento, as hastes das sementes apresentam uma cor mais clara, o que nos indica que grande parte da lenhina foi removida. Quando posteriormente estas são colocadas em  $H_2O_2$  perdem a cor amarelada e tornam-se fitas transparentes, como a que pode ser observada na Figura 3.5 – a. o que pode ser explicado pelo facto de o NaOH ter dissolvido parte da lenhina, hemicelulose, entre outros compostos existentes na semente. Este tratamento permite a abertura de interstícios que tornam o material mais permeável, facilitando a entrada de água e consequentemente inchar.

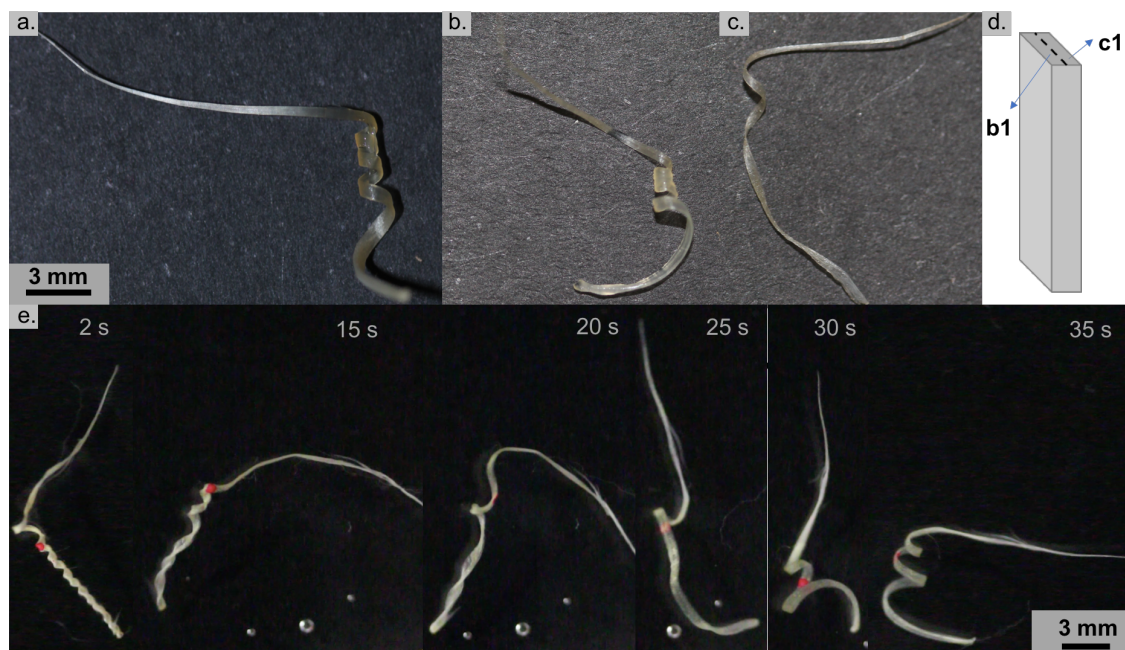
Logo após o primeiro passo do tratamento químico foi possível observar que as hastes das sementes, passam a apresentar na sua zona central uma conformação em hélice com sentido horário. Quando a haste seca fica novamente com cor opaca amarelada e volta novamente a adquirir uma conformação em hélice que gira em sentido anti-horário (Figura 3.5 – e.). A presença de cor amarelada nas hastes secas é indicativa de que ainda existem componentes não celulósicos, como por exemplo a lenhina, presentes após o tratamento químico.

Durante o processo de secagem a haste separa-se transversalmente em duas camadas: a camada interna, que corresponde ao lado para o qual a semente enrola quando se encontra seca, ou seja, o lado interno da hélice (Figura 3.5 – b.); e a camada externa que corresponde ao lado da haste que fica exposta após a semente adquirir uma conformação em hélice (Figura 3.5 – c.).

Verificou-se que ambas as camadas, interna e externa, quando colocadas em água apresentam comportamentos diferentes. A camada interna quando colocada em água responde rodando no sentido horário até perder quase na totalidade a sua conformação em hélice tal como pode ser observado na Figura 3.5 – e., a camada externa quase não responde a este estímulo. Esta diferença no comportamento é um indicativo que a camada interna é a principal responsável pelo movimento higroscópico da haste e que o ligeiro movimento observado para a camada externa se deve ao facto desta possivelmente ainda possuir agarrada parte da camada interna.



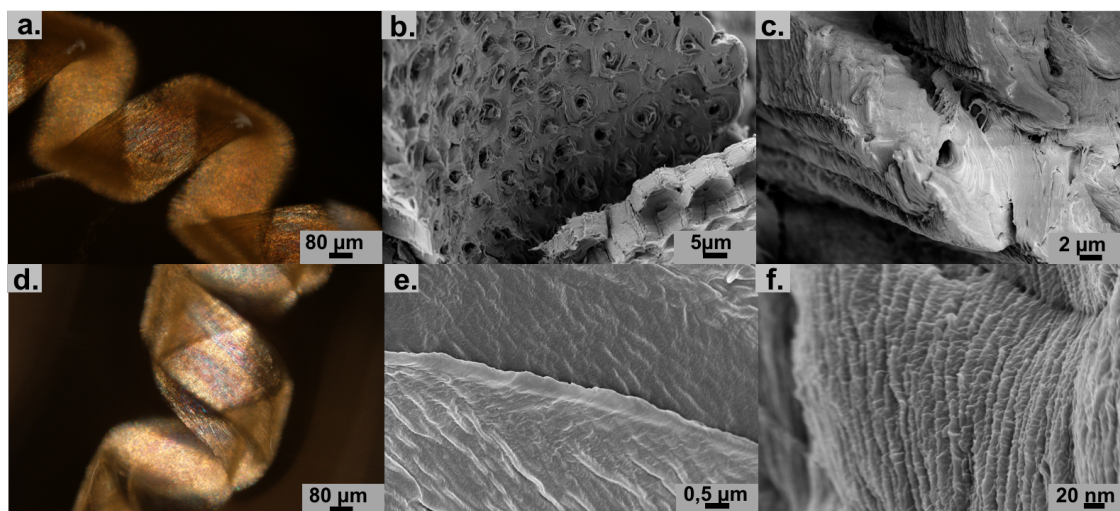
Verificou-se que a haste da semente *Erodium*, sem qualquer tratamento químico, apresenta um tempo de resposta, na presença de água, 20x inferior ao da camada interna da fita transparente obtida neste trabalho.



**Figura 3.5 Fitas transparentes preparadas através de tratamento químico da haste da semente de *Erodium*:** a.) Fotografia da fita transparente obtida após o tratamento químico no estado hidratado na conformação em hélice no sentido horário; b.) Fotografia da camada interna da fita transparente; c.) Fotografia da camada externa da fita transparente; d.) Esquema que ilustra como são separadas as duas camadas da fita transparente, sendo b1 a camada interna e c1 a camada externa; e.) Fotografias da camada interna da fita transparente quando colocada em água e a modificação da conformação em hélice para o sentido horário.

As hélices das fitas transparentes hidratadas foram observadas através de microscopia ótica de polarização (MOP) no modo de transmissão entre polarizadores cruzados e verificou-se que a estrutura é birrefringente (Figura 3.6 – a) o que nos dá a indicação que este material possui organização molecular. Na Figura 3.6 – d. é possível observar a hélice da fita quando esta começa a secar e se torna opaca e separação desta nas duas camadas que a constituem.

Através da observação por MEV da secção transversal das duas camadas das fitas transparentes constatou-se que os microtubos existentes na haste da semente não tratada (Figura 3.3 – b. e c.) se encontram presentes na camada interna da fita. Estes microtubos consistem em nano fibras rígidas de celulose paralelas entre si e enroladas ao longo de um eixo principal de uma matriz deformável [19], [20]. Estes microtubos apresentam uma superfície externa enrugada que não foi observada na semente de *Erodium* (Figura 3.6 – e. e f.). O comprimento e a intensidade das rugas variam com a compressão e a expansão, no estado seco e hidratado respetivamente [28]. Estas rugas aparecem na superfície dos microtubos após a secagem das fitas transparentes e podem ser consequência do encolhimento de uma camada externa macia ligada a uma camada interna mais rígida, fazendo com que estas rugas só existam quando a fita se encontra numa conformação em hélice com sentido anti-horário.



**Figura 3.6** Fitas transparentes obtidas após tratamento químico: **a.)** Observação com recurso ao MOP entre polarizadores cruzados da fita transparente hidratada e com conformação em hélice no sentido anti-horário; **b.)** Fotografia de MEV da secção transversal da camada interna da fita transparente mostrando os microtubos existentes; **c.)** Fotografia de MEV da secção transversal de um microtubo; **d.)** Observação com recurso ao MOP da fita a secar, onde é possível observar a separação das duas camadas da fita: interna e externa; **e. e f.)** Fotografia de MEV das rugas existentes na superfície dos microtubos da camada interna da fita transparente.

### 3.3 Caracterização das hastes das sementes de *Erodium* e das fitas transparentes

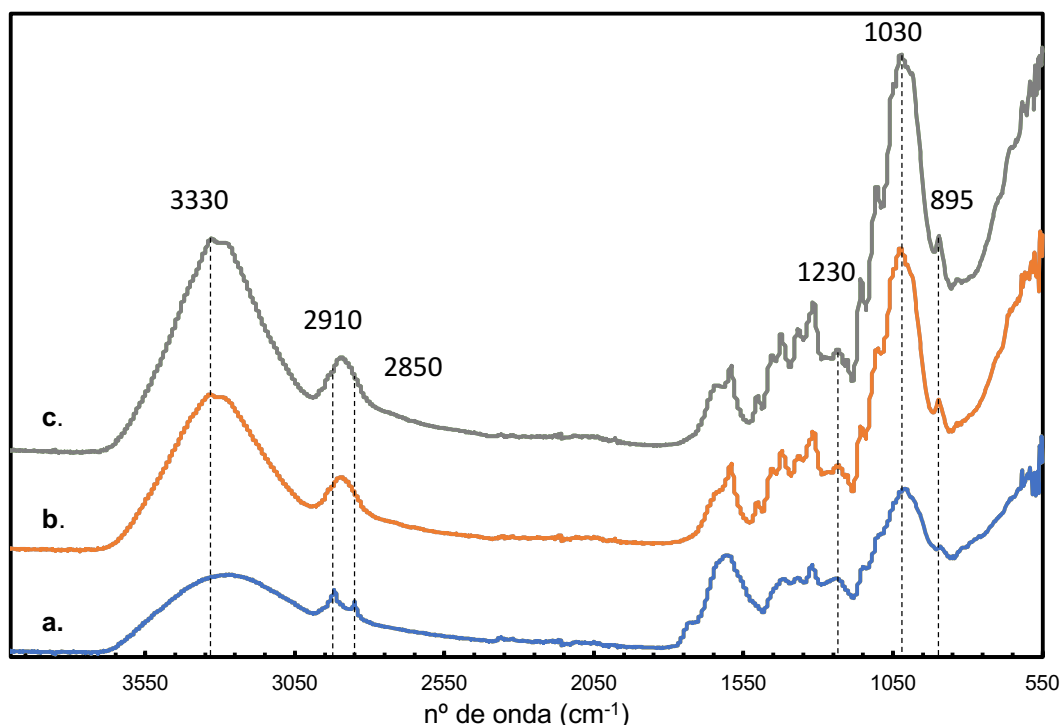
#### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho obtidos para a haste da semente de *Erodium* e para as fitas transparentes (3h e 6h) encontram-se representados na Figura 3.7. Recorrendo a este método pretende-se identificar os principais componentes químicos encontrados na haste da semente de *Erodium* e nas fitas transparentes, nomeadamente celulose, hemicelulose e lenhina [29].

Verificou-se que as três amostras analisadas apresentam os picos característicos da celulose de 3330, 2910 e 1030  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem, respetivamente, a ligações O-H, C-H e C-O [30]. O pico observado a 3330  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de alongamento do grupo hidroxilo (O-H), o pico a 2910  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à deformação angular dos grupos C-H e o pico a 1030  $\text{cm}^{-1}$  representa a vibração do anel de piranose [13]. O pico de absorção a 2850  $\text{cm}^{-1}$  existente no espectro da haste da semente de *Erodium* (a.), e que corresponde à lenhina [29], não é observado para as fitas transparentes (b. e c.), o que indica que a percentagem de lenhina diminuiu. O pico localizado a 1740  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da haste da semente de *Erodium* está associado a ligações carbonílicas C=O não conjugadas em hemiceluloses [13], [26], [31]. Nos espectros das fitas transparentes (b. e c.) este pico não é observado, o que está de acordo com a redução da percentagem de hemicelulose. O pico de absorção a 1650  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de estiramento do grupo C=O, o pico a 1590  $\text{cm}^{-1}$  a vibrações de estiramento aromático da lenhina, o pico 1230  $\text{cm}^{-1}$  a vibrações do grupo ácido alifático e a deformação aromática C-H no plano da lenhina [26]. O pico de absorção a 895  $\text{cm}^{-1}$ , também característico da celulose representa ligações  $\beta$ -glicosídicas entre unidades de glucano [32].



Os espectros de absorção das fitas transparentes (b. e c.), não apresentam diferenças significativas entre eles, que indica que o aumento do tempo de tratamento químico de 3h para 6h não promove a remoção total da lenhina e da hemicelulose.



**Figura 3.7 Espectro de infravermelho em modo absorvância:** a.) haste da semente de *Erodium*; b.) fita transparente obtida após 6h de tratamento químico e c.) fita transparente obtida após 3h de tratamento químico.

### 3.3.2 Caracterização por difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para a haste da semente de *Erodium* e para as fitas transparentes (3h e 6h) encontram-se representados na Figura 3.8. Recorrendo a este método pretende-se analisar a cristalinidade das amostras.

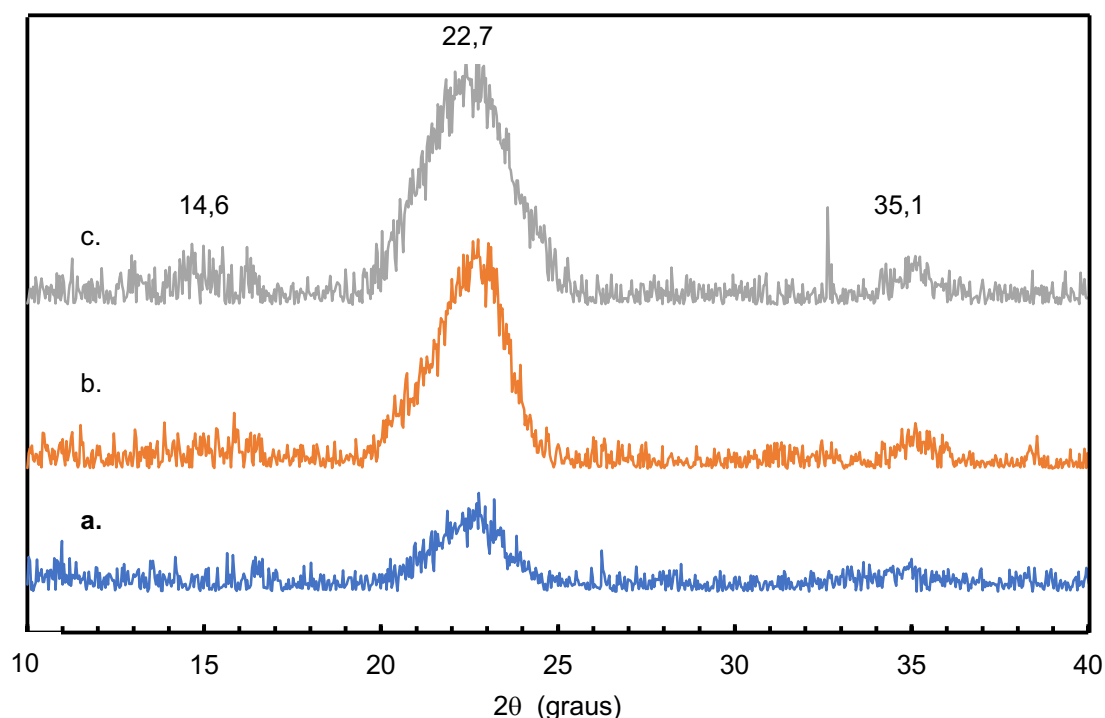
A partir do difratograma da Figura 3.8 é possível avaliar qualitativamente que a haste da semente de *Erodium* (c.) e as fitas transparentes (b. e a.) apresentam as mesmas características de difração que as observadas na celulose com  $2\theta = 14,6^\circ$  e  $22,7^\circ$  [30], [32].

O índice de cristalinidade ( $I_c$ ) foi determinado através do método empírico proposto por Segal *et al.*[33]:

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \%$$

onde,  $I_{(002)}$  é a intensidade máxima do pico (002) num ângulo de  $2\theta$  entre  $21^\circ$  e  $23^\circ$ , que representa a parte cristalina.  $I_{am}$  é a intensidade de difração da parte amorfa, que se encontra num ângulo de  $2\theta$  entre  $18^\circ$  e  $20^\circ$ , onde representa a intensidade mínima. É de notar que o índice de cristalinidade é válido apenas como uma base de comparação, uma vez que é usado para

indicar a ordem de cristalinidade. Os valores do índice de cristalinidade calculados estão apresentados na Tabela 3.1.



**Figura 3.8 Difratoograma obtido para: a.) haste da semente de *Erodium*; b.) fita transparente obtida após 6h de tratamento químico e c.) fita transparente obtida após 3h de tratamento químico.**

**Tabela 3.1** Índice de cristalinidade determinado para a haste da semente de *Erodium* e para as fitas transparentes (3h e 6h) calculado através do difratograma de Raios-X.

Amostra	2θ (graus)	I <sub>c</sub> (%)
Haste de <i>Erodium</i>	22,7	89,8
Fita transparente - 3h	22,8	69,9
Fita transparente - 6h	22,7	89,7

É de notar que os valores do índice de cristalinidade da Tabela 3.1 são valores teóricos e não correspondem à realidade, uma vez que o material obtido não é um material puro. Caso fosse um material puro, o índice de cristalinidade estava dentro dos valores esperados, uma vez que a celulose comercial apresenta valores de I<sub>c</sub> entre 60-80% [14].

Os difratogramas da haste da semente de *Erodium* (c.) e das fitas transparentes (a. e b.) apresentam os picos característicos da celulose, mas com intensidades relativas diferentes, o que indica que a cristalinidade da haste da semente de *Erodium* foi modificada, no entanto o esqueleto celulósico, constituído por microtubos, responsável pelo movimento higroscópico permaneceu nas fitas mesmo depois do tratamento químico.

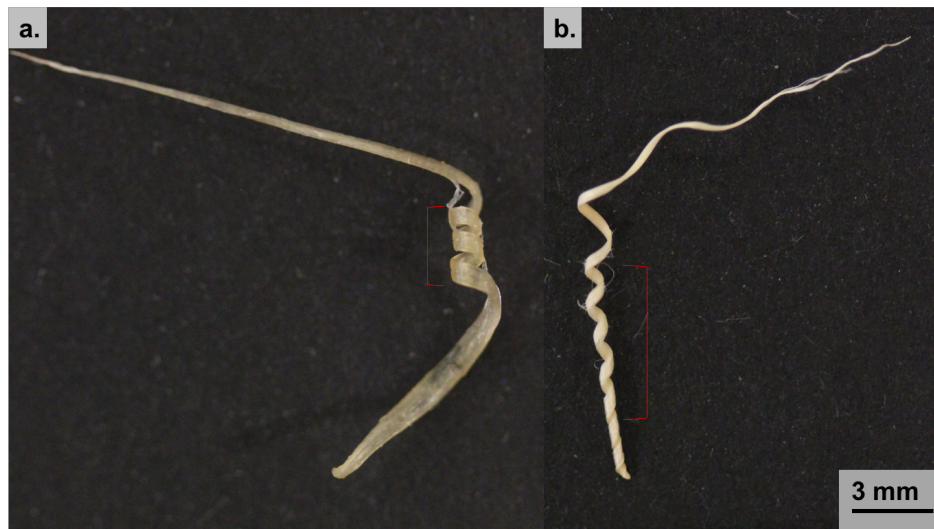
### 3.4 Percentagem de inchamento

Para avaliar a resposta da haste da semente de *Erodium* e das fitas transparentes preparadas (3h e 6h), na presença de água recorreu-se a dois métodos distintos como de acordo com o procedimento experimental anteriormente descrito. O primeiro consiste em obter os valores de absorção através da variação da massa das fitas e o segundo através da variação do diâmetro. A percentagem de inchamento das fitas em água e etanol foi determinada após 120 segundos. A percentagem de inchamento das fitas foi determinada através da equação seguinte:

$$\% \text{ de inchamento} = \frac{\text{massa da fita}_{\text{hidratada}} - \text{massa da fita}_{\text{seca}}}{\text{massa da fita}_{\text{seca}}} \times 100$$

A variação do diâmetro da fita foi determinada recorrendo ao programa de edição de imagem ImageJ (1.51 K). O diâmetro da fibra foi calculado na zona central da hélice, tal como ilustrado na Figura 3.9. Sendo posteriormente calculado a percentagem de inchamento através da seguinte equação:

$$\% \text{ de inchamento} = \frac{\text{diâmetro da fita}_{\text{hidratada}} - \text{diâmetro da fita}_{\text{seca}}}{\text{diâmetro da fita}_{\text{seca}}} \times 100$$



**Figura 3.9** Fotografia da fita transparente: a.) no estado hidratado e b.) no estado seco com marcação a vermelho da zona para a qual foi determinado o diâmetro.

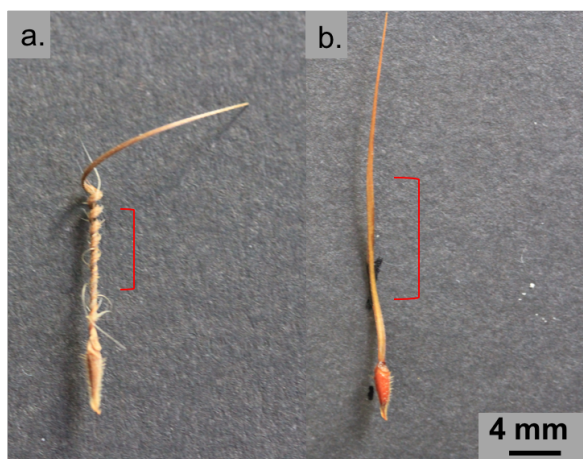
A percentagem de inchamento da haste da semente de *Erodium* foi determinada recorrendo ao mesmo procedimento experimental. Sendo que a percentagem de inchamento em água através da variação das massas foi determinada pela seguinte equação:

$$\% \text{ de inchamento} = \frac{\text{massa da haste de Erodium}_{\text{hidratada}} - \text{massa da haste de Erodium}_{\text{seca}}}{\text{massa da haste de Erodium}_{\text{seca}}} \times 100$$

Também foi determinada a percentagem de inchamento através da variação do diâmetro das hastes das sementes. O diâmetro foi calculado numa zona central da hélice tal como ilustrado

na Figura 3.10. Sendo posteriormente calculada a percentagem de inchamento através da seguinte equação:

$$\% \text{ de inchamento} = \frac{\text{diâmetro da haste de } Erodium_{\text{hidratada}} - \text{diâmetro da haste de } Erodium_{\text{seca}}}{\text{diâmetro da haste de } Erodium_{\text{seca}}} \times 100$$

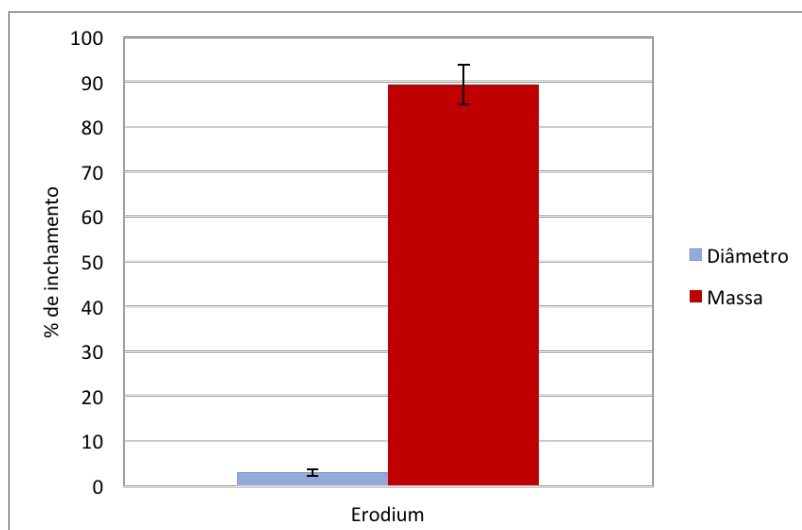


**Figura 3.10** Fotografia da semente de *Erodium*: a.) no estado seco e b.) no estado hidratado com marcação a vermelho da zona utilizada para determinar o diâmetro.

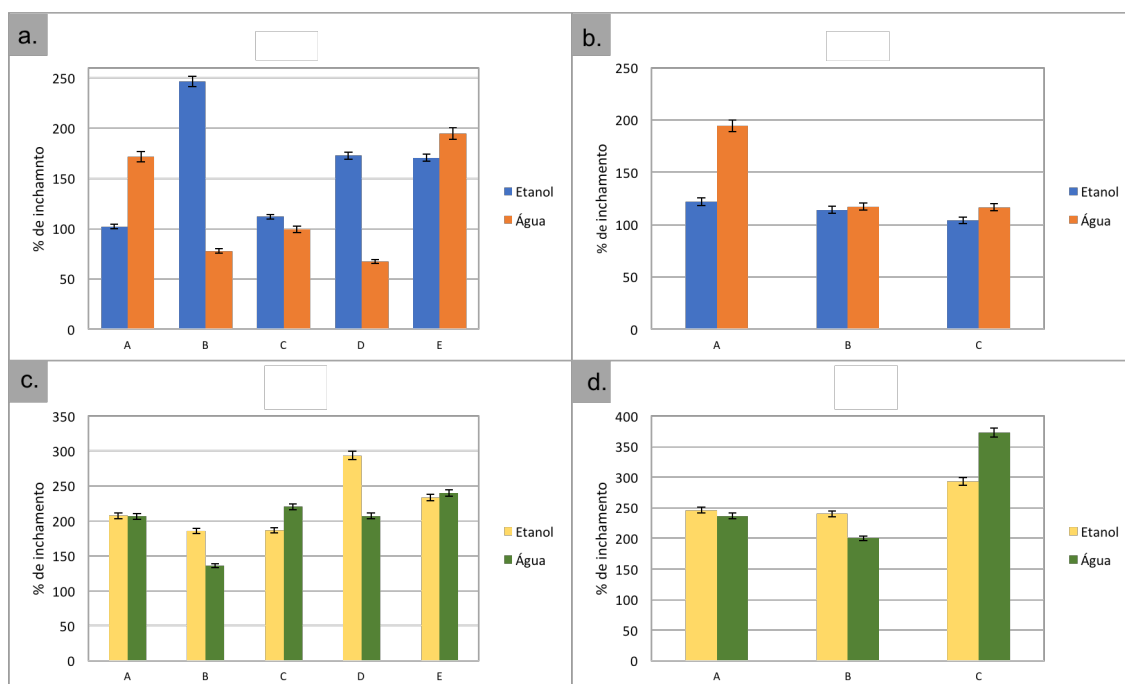
As percentagens de inchamento, da haste de *Erodium* e das fitas transparentes, obtidas através dos dois métodos e os respetivos erros associados estão representados nos gráficos da Figura 3.11 e Figura 3.12, respetivamente. A, B, C, D e E correspondem às diferentes amostras preparadas, cujas proporções utilizadas no tratamento químico se encontram representadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** Valores das proporções utilizadas no tratamento químico para obter as diferentes fitas transparentes.

Fita transparente	Proporção (vol:vol)	
	NaOH 2.5 mol/L	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 0.4 mol/L
A	1	1
B	2	1
C	1	2
D	4	1
E	1	4



**Figura 3.11** Percentagem de inchamento em água da haste de *Erodium* através da variação do diâmetro e da massa.



**Figura 3.12** Percentagem de Inchamento das fitas determinada: a.) e b.) através da variação do diâmetro, para 3h e 6h, respetivamente; c.) e d.) através da variação das massas, para 3h e 6h respetivamente.

Através da análise do gráfico da Figura 3.11, verifica-se que a percentagem de inchamento da haste da semente de *Erodium* através da variação da massa é 30x superior à percentagem de inchamento através da variação do diâmetro da haste. Esta diferença no comportamento, pode ser explicada pelo facto de a haste da semente sem qualquer tratamento não inchar na presença de água, mas conseguir absorver a água através dos pelos que existem ao longo da desta.

Após a análise dos gráficos da Figura 3.12, verifica-se que a percentagem de inchamento do material tratado, tanto em água como em etanol, determinada recorrendo aos dois métodos

diferentes, é elevada e aproximadamente a mesma para as diferentes condições de tratamento químico utilizadas e para os dois tempos de reação escolhidos.

Quando comparadas as percentagens de inchamento obtidas para a haste de *Erodium* e para as fitas transparentes verifica-se que em média, esta é superior para as fitas transparentes. Este comportamento é consequência do tratamento químico, que vai abrir interstícios na fita, permitindo assim que esta inche na presença de água e etanol.

### 3.5 Ensaios mecânicos

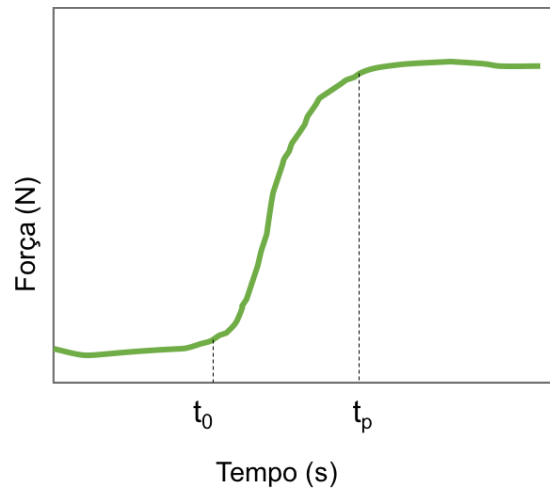
Com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico das fitas transparentes e determinar a força que estas exercem quando se encontram a mudar de uma conformação em hélice, do sentido horário para o sentido anti-horário, em consequência da perda de água foram realizados ensaios mecânicos da força em função do tempo (ver Anexo **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). O comportamento mecânico das hastes das sementes de *Erodium* foi avaliado nas mesmas condições (ver Anexo **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**).

Verificou-se que a força que a fita transparente e a haste da semente exercem aumenta até atingir um patamar que corresponde à perda total de água. O aumento da força corresponde ao momento em que a fita transparente inverte o sentido da sua conformação em hélice, passando de uma hélice com sentido horário para sentido anti-horário. No caso da haste da semente, esta subida do valor da força corresponde à mudança da conformação reta para a conformação em hélice no sentido anti-horário. Quando recorremos ao cálculo da razão entre o tempo para o qual a força começa a aumentar devido à perda de água ( $t_0$ ) e o tempo para o qual deixa de haver variação da força ( $t_p$ ) verificamos que essa razão é uma constante, que toma o valor de aproximadamente 0.8 para a fita transparente preparada recorrendo ao tratamento químico de 3 e 6h. A haste da semente de *Erodium* apresenta um valor aproximado de 0.3 para esta razão, sendo quase 3x inferior.

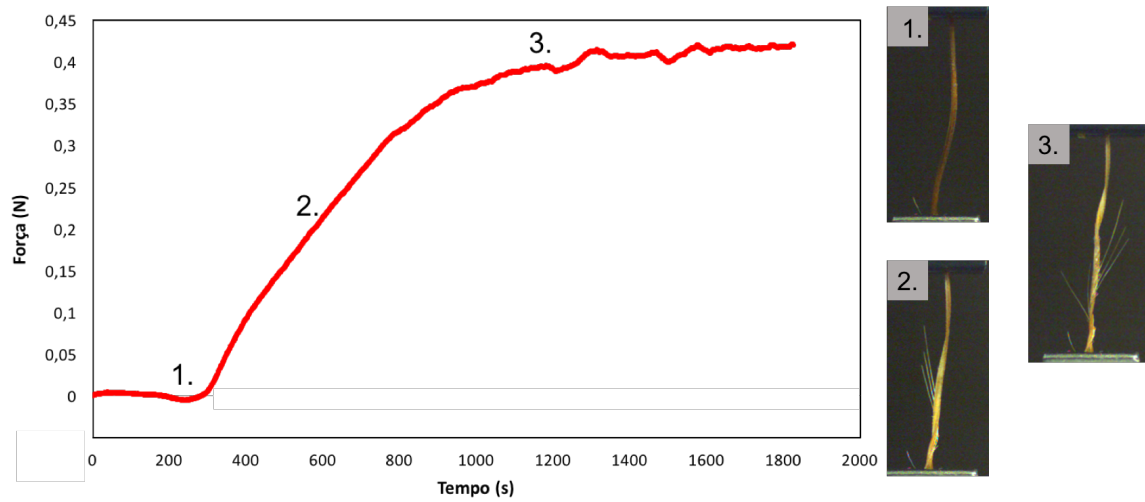
A razão entre os tempos dos diferentes patamares foi calculada através da seguinte fórmula:

$$R = \frac{t_0}{t_p}$$

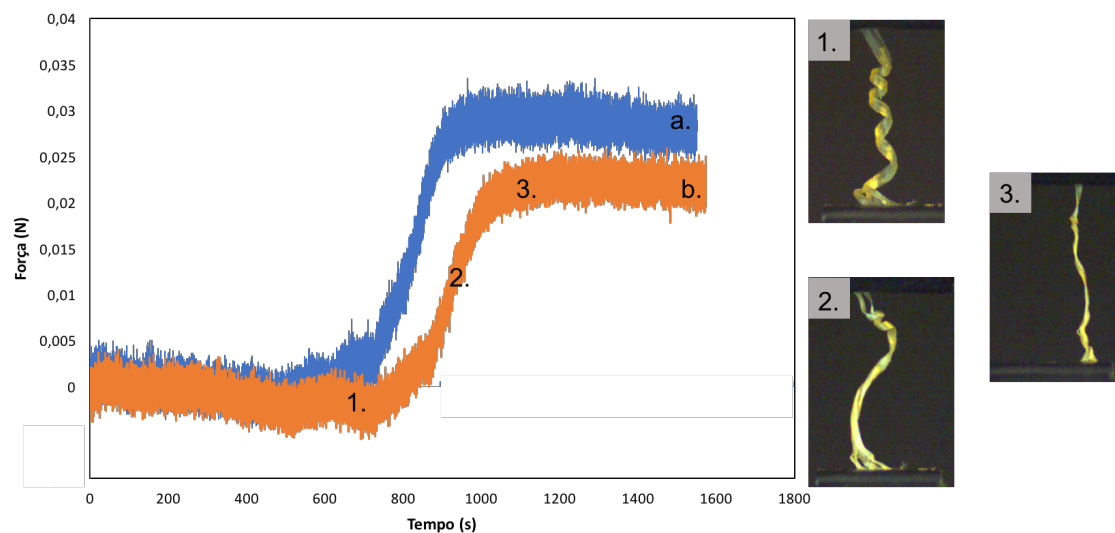
onde R representa a razão entre  $t_0$ , tempo para o qual o material começa a responder a uma variação de humidade, e  $t_p$ , tempo para o qual o material deixa de responder a uma variação de humidade (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). Os valores obtidos para as diferentes amostras preparadas encontram-se na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**



**Figura 3.13** Exemplificação teórica da representação dos patamares de  $t_0$  e  $t_p$ .



**Figura 3.14** Gráfico da Força (N) em função do Tempo (s) para o *Erodium* e fotos das diferentes conformações da haste da semente nos três patamares.



**Figura 3.15** Gráfico da Força (N) em função do Tempo (s): **a.)** para a fita transparente obtida no tratamento químico durante 6h; **b.)** para a fita transparente obtida no tratamento químico durante a 3h; e fotos das diferentes conformações observadas nos três patamares.

**Tabela 3.3** Valores da razão obtida entre  $t_0$  e  $t_p$ , R.

		$t_0$ (s)	$t_p$ (s)	R
<b>Fita transparente</b>	(1:1) 3h	1900	2300	0,83
	(1:1) 6h	720	950	0,76
	(2:1) 3h	800	1000	0,8
	(2:1) 6h	380	450	0,84
<b>Haste de <i>Erodium</i></b>		300	1100	0,27



## 4 Conclusões e perspectivas futuras

Até ao momento foi provado que a haste da semente de *Erodium* apresenta um movimento higroscópico reversível, rodando à direita quando está seca e apresentando uma haste reta quando está húmida. O presente trabalho mostra que, quando tratadas quimicamente, as hastes destas sementes continuam a conseguir rodar à direita quando secas e quando húmidas apresentam quiralidade invertida, rodando à esquerda.

O principal objetivo era conseguir isolar a estrutura celulósica ativa da haste da semente *Erodium*, sendo que a primeira parte deste trabalho passava por um ataque químico a essas mesmas hastes. A cor acastanhada, que se observa para os licores obtidos após 3h e 6h, depois das hastes do fruto do *Erodium* serem submetidos ao tratamento químico, é indicativa da remoção em parte da lenhina, que foi confirmada pelos espectros de Infravermelho.

Seria interessante futuramente conseguir analisar quimicamente este licor, de modo a poder determinar que constituintes foram efetivamente removidos.

Depois de tratadas quimicamente as hastes das sementes passaram a ser fitas transparentes quando húmidas e opacas quando secas. Na literatura já tinha sido provado que a haste da semente de *Erodium* era composta por duas camadas, uma interna e outra externa e este trabalho mostrou que a remoção da camada externa não impedia o movimento higroscópico. Os resultados obtidos comprovam que a camada interna é a única, camada ativa, responsável por este movimento. A camada interna revelou ter na sua estrutura microtubos, que apresentam uma superfície externa enrugada. Prevê-se que a distância média entre os máximos dos picos entre rugas, assim como a sua intensidade variem com a compressão e expansão dos microtubos, quando se encontram secos ou cheios de água, respectivamente. Estas rugas só foram observadas na fita quando esta se encontrava numa conformação em hélice com sentido anti-horário.

Através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e à caracterização por difração de Raios-X, comprovou-se que os principais componentes químicos presentes nas fitas e no *Erodium* são celulose, hemicelulose e lenhina e que a cristalinidade da haste da semente de *Erodium* foi modificada, no entanto o esqueleto celulósico responsável pelo movimento higroscópico permanece nas fitas mesmo depois do tratamento químico.

Conclui-se que a haste da semente produzida pela planta *Erodium* não incha quando mergulhada em água, uma vez que a massa da haste, quando na presença de água, aumenta significativamente, no entanto as dimensões da haste mantêm-se constantes. Estes resultados significam que a água deve preencher essencialmente o interior dos microtubos existentes na parte ativa da haste. O mesmo não é observado para as fitas transparentes obtidas após o tratamento químico das hastes, uma vez que se obteve uma percentagem de inchamento média de 300%. Este comportamento deve ser consequência do tratamento químico que parece

promover a abertura de interstícios na estrutura da fita, permitindo assim que esta inche na presença de água.

Através dos ensaios mecânicos foi determinado um tempo característico entre patamares da semente *Erodium* e das fitas transparentes tratadas, sendo que o tempo característico das fitas foi 3x superior ao da haste de *Erodium*, 0.8 e 0.3 respetivamente. Futuramente seria interessante realizar ensaios mecânicos para a camada interna da haste da semente, de modo a poder comparar-se o tempo característico. Futuramente também seria interessante estudar a possibilidade de implementar estas estruturas ativas no reforço de produção de materiais compósitos inteligentes, uma vez que se conseguiu isolar a estrutura ativa da haste da semente de *Erodium*.

Este trabalho prova que as estruturas ativas, essencialmente formadas por celulose, podem ser isoladas das hastes produzidas pela planta *Erodium* sem perderem a resposta à humidade.

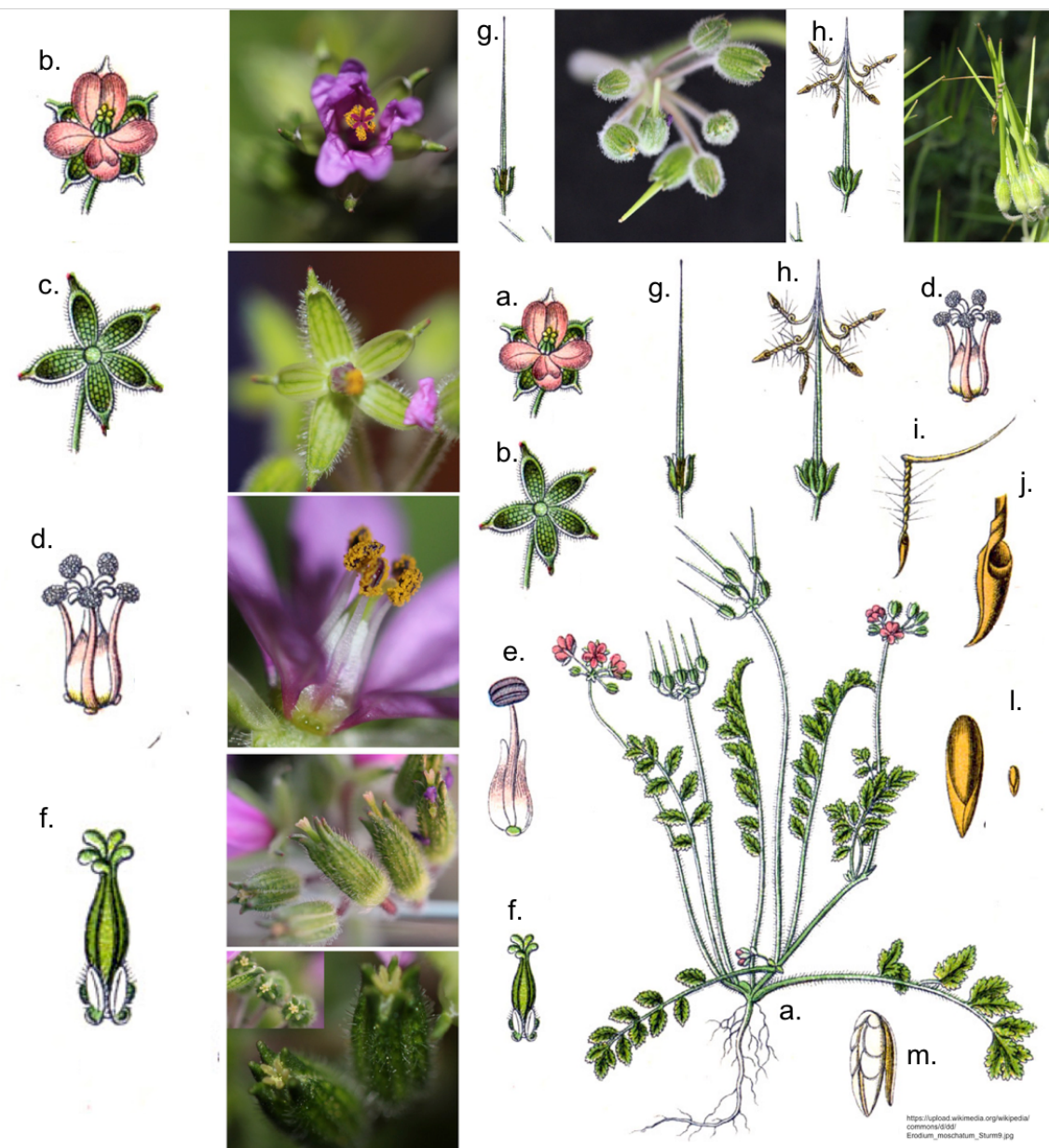
## 5 Referências

- [1] M. Iguchi, S. Yamanaka, and a. Budhiono, "Bacterial cellulose — a masterpiece of nature's arts," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 261–270, 2000.
- [2] C. J. G. Colares *et al.*, "Exploratory analysis of the distribution of lignin and cellulose in woods by Raman imaging and chemometrics," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, no. 6, pp. 1297–1305, 2015.
- [3] D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, and S. Marsch, "Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 1561–1603, 2001.
- [4] A. Svensson *et al.*, "Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage," *Biomaterials*, vol. 26, no. 4, pp. 419–431, 2005.
- [5] J. C. Fricain, P. L. Granja, M. A. Barbosa, B. de Jéso, N. Barthe, and C. Baquey, "Cellulose phosphates as biomaterials. In vivo biocompatibility studies," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 971–980, 2002.
- [6] M. A. Shirgholami, M. Shateri Khalil-Abad, R. Khajavi, and M. E. Yazdanshenas, "Fabrication of superhydrophobic polymethylsilsesquioxane nanostructures on cotton textiles by a solution-immersion process," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 359, no. 2, pp. 530–535, 2011.
- [7] Q. Zheng, Z. Cai, and S. Gong, "Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 9, pp. 3110–3118, 2014.
- [8] M. M. Talukdar, A. Michoel, P. Rombaut, and R. Kinget, "Comparative study on xanthan gum and hydroxypropylmethyl cellulose as matrices for controlled-release drug delivery I. Compaction and in vitro drug release behaviour," *Int. J. Pharm.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 233–241, 1996.
- [9] S. Zuleger and B. C. Lippold, "Polymer particle erosion controlling drug release. I. Factors influencing drug release and characterization of the release mechanism," *Int. J. Pharm.*, vol. 217, no. 1, pp. 139–152, 2001.
- [10] W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawecki, and R. M. Brown, "The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2007.
- [11] S. K. Wahono, V. T. Rosyida, C. Darsih, D. Pratiwi, A. Frediansyah, and Hernawan, "Optimization of Simultaneous Saccharification and Fermentation Incubation Time Using Cellulose Enzyme for Sugarcane Bagasse on the Second-generation Bioethanol Production Technology," *Energy Procedia*, vol. 65, pp. 331–336, 2015.
- [12] C. Shi, F. Tao, and Y. Cui, "Catalytic hydrolysis of cellulose into furans," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 90, no. 13, pp. 2508–2516, 2016.
- [13] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.
- [14] Sunkyu Park, John O Baker, Michael E Himmel, Philip A Parilla, and David K Johnson, "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 10, pp. 1–10, 2010.
- [15] B. Christian V. Stevens—Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Ed., "Cellulose nanocrystals : properties, production, and applications," Vancouver, Canada: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 33–62.
- [16] E. Reyssat and L. Mahadevan, "Hygromorphs: from pine cones to biomimetic bilayers," *J. R. Soc. Interface*, vol. 6, no. 39, pp. 951–957, 2009.
- [17] A. Rafsanjani, V. Brulé, T. L. Western, and D. Pasini, "Hydro-responsive curling of the resurrection plant *Selaginella lepidophylla*," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8064, 2015.
- [18] D. Evangelista, S. Hotton, and J. Dumais, "The mechanics of explosive dispersal and self-burial in the seeds of the filaree, *Erodium cicutarium* (Geraniaceae)," *J. Exp. Biol.*, vol. 214, no. 4, pp. 521–529, 2011.
- [19] H. Aharoni, Y. Abraham, R. Elbaum, E. Sharon, and R. Kupferman, "Emergence of spontaneous twist and curvature in non-Euclidean rods: Application to *Erodium* plant cells," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 23, pp. 1–5, 2012.
- [20] Y. Abraham *et al.*, "Tilted cellulose arrangement as a novel mechanism for hygroscopic coiling in the stork's bill awn," *J. R. Soc. Interface*, vol. 9, no. 69, pp. 640–647, 2012.
- [21] Y. Abraham and R. Elbaum, "Hygroscopic movements in Geraniaceae: The structural variations that are responsible for coiling or bending," *New Phytol.*, vol. 199, no. 2, pp. 584–594, 2013.

- [22] W. Jung, W. Kim, and H. Y. Kim, "Self-burial mechanics of hygroscopically responsive awns," *Integr. Comp. Biol.*, vol. 54, no. 6, pp. 1034–1042, 2014.
- [23] R. Elbaum and Y. Abraham, "Insights into the microstructures of hygroscopic movement in plant seed dispersal," *Plant Sci.*, vol. 223, pp. 124–133, 2014.
- [24] Y. Okahisa, A. Yoshida, S. Miyaguchi, and H. Yano, "Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 11–12, pp. 1958–1961, 2009.
- [25] Y. Nishiwaki-Akine, S. Kanazawa, T. Uneyama, K. Nitta, R. Yamamoto-Ikemoto, and T. Watanabe, "Transparent Woody Film Made by Dissolution of Finely Divided Japanese Beech in Formic Acid at Room Temperature," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, p. acssuschemeng.7b02839, 2017.
- [26] W. Gan, S. Xiao, L. Gao, R. Gao, J. Li, and X. Zhan, "Luminescent and Transparent Wood Composites Fabricated by Poly(methyl methacrylate) and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanoparticle Impregnation," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 5, pp. 3855–3862, 2017.
- [27] M. Zhu *et al.*, "Highly Anisotropic, Highly Transparent Wood Composites," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 26, pp. 5181–5187, 2016.
- [28] R. Elbaum, S. Gorb, and P. Fratzl, "Structures in the cell wall that enable hygroscopic movement of wheat awns," *J. Struct. Biol.*, vol. 164, no. 1, pp. 101–107, 2008.
- [29] M. Fan, D. Dai, and B. Huang, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres," *Fourier Transform - Mater. Anal.*, pp. 45–68, 2012.
- [30] D. Gaspar *et al.*, "Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 9, 2014.
- [31] X. T. Li, D. G. Li, L. Xu, Y. M. Wang, and D. L. Lin, "Optically Transparent Nanocomposite Based on Cellulose Nanofibers from Newspapers and Polyurethane," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 174–177, pp. 905–911, 2012.
- [32] D. Zhao, M. Liu, H. Ren, H. Li, L. Fu, and P. Ren, "Dissolution of cellulose in NaOH based solvents at low temperature," *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 8, pp. 1261–1265, 2013.
- [33] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, 1959.

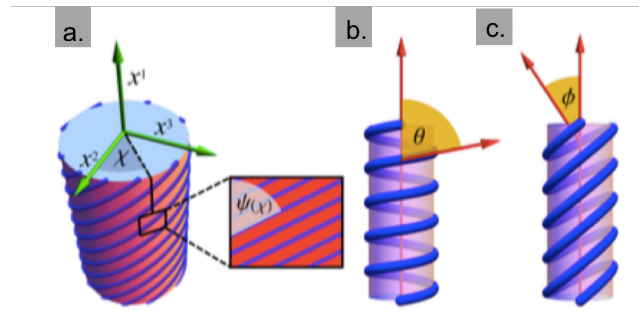
## 6 Anexos

### 6.1 Esquema da planta *Erodium*



**Figura 6.1** Esquema da planta *Erodium*, a.) planta *Erodium*; b. – f.) Partes referentes à flor; g., h.) Partes referentes ao fruto, onde a haste em g. é de aproximadamente 4cm; i. - m.) Partes referentes à semente.

## 6.2 Esquema do modelo matemático



**Figura 6.2** **a.)** Em cada ponto da parede celular, definimos o ângulo  $\psi$  entre a orientação das fibrilas e o eixo longitudinal da célula.  $\psi$  é aproximadamente independente da coordenada longitudinal  $x^1$ , mas pode depender da direção azimutal  $\chi$  no plano da secção transversal. **b.)** Uma hélice regular em que  $\psi(\chi)$  é uma constante igual a  $\theta$ . **c.)** Uma hélice inclinada no ângulo de inclinação  $\phi$ , em que  $\psi(\chi)$  varia entre  $(\theta - \phi)$  e  $(\theta + \phi)$ , onde  $\theta$  representa o ângulo médio da fibrila [19].

